

我国集成橡胶的发展概况

吕红波

(中国石化中原油田分公司天然气处理厂, 河南 濮阳 457162)

摘要:介绍我国集成橡胶(SIBR)的发展概况。我国 SIBR 的聚合方法有溶液聚合和乳液聚合。与乳聚 SIBR 相比,溶聚 SIBR 抗湿滑性能好,耐低温性能较差,需要与其他胶种并用用于轮胎胎面胶。具有多个玻璃化温度的溶聚 SIBR 和乳聚 SIBR 是 SIBR 的发展方向。

关键词:集成橡胶;丁苯橡胶;溶液聚合;乳液聚合

集成橡胶(SIBR)是由苯乙烯(St)、异戊二烯(Ip)和丁二烯(Bd)3种单体聚合而成的一种综合性能较佳的橡胶。由于最初用溶液聚合方法生产,SIBR 还被称为第3代溶聚丁苯橡胶,意指 SIBR 是在 St 和 Bd 中加入第3种单体共聚得到的橡胶。从推出起,SIBR 就被认为是高性能轮胎较理想的胎面胶主体材料,具有广阔的发展前景;同时如果 SIBR 新生产技术开发成功,可以采用抽提工艺技术生产的聚异戊二烯作为 SIBR 的原料,SIBR 将成为除异戊橡胶外另一重要的碳五资源综合利用产品。

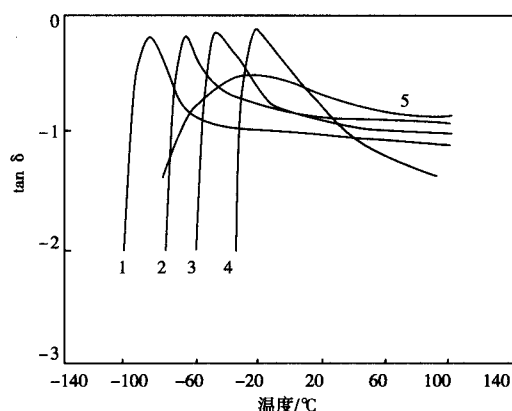
目前,国内 SIBR 的主要合成方法是溶液聚合,但由于配位聚合选择性高,而 St, Bd 和 Ip 单体的结构和活性相差很大,因此部分观点认为 SIBR 不宜采用溶液聚合法制备;乳液聚合 SIBR 时因难以对分子链段结构进行全面调整,为了对分子结构精确控制,应采用阴离子共聚法。大连理工大学、中国石化齐鲁石化分公司橡胶厂和中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院等采用乳液聚合法合成了 SIBR^[1,2]。本文对溶聚 SIBR(SSIBR)和乳聚 SIBR(ESIBR)的性能和应用概况进行介绍。

1 开发思路

了解 SIBR 的开发思路及其特点对 SIBR 的

生产和发展极为有利。SIBR 的开发得益于分子设计技术。目前普遍采用的橡胶并用技术虽然简便易行,但并用胶结构只能宏观达到均一,微观存在严重相分离,从而影响并用胶硫化,使各胶种个体优势不能充分发挥,限制并用胶整体性能;而用分子设计技术研制的新型橡胶可望从根本上解决这个问题。含有不结构单元的 SIBR 既可克服橡胶并用的不利因素,又可将不同胶种的优点集成起来,这是开发 SIBR 的基本思路。SIBR 的分子链由多种链段结构组成,柔性链段可以提高橡胶的耐低温性能和耐磨性能,降低滚动阻力,刚性链段可以提高橡胶的湿抓着性能,以改善轮胎在湿滑路面上的行驶安全性^[3]。SIBR 与胎面胶通用橡胶顺丁橡胶(BR)、天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线对比如图1所示^[4]。

与采用机械共混法制备的并用胶(如 BR, NR 和 SBR 二胶或三胶并用胶)相比,SIBR 应该具有以下优点:微观结构均匀,各批次产品质量差异不大;不需要共混设备,可减少工艺环节、劳动力及能耗;不同的微观结构键合在同一个大分子链上,从根本上克服了机械共混可能导致的胶料性能波动,且保持了各单体聚合橡胶的优点,而不是各胶种性能的平衡、折衷^[5]。这是很好的理论构想,但需要 SIBR 的生产技术支撑。



1—BR; 2—NR; 3—SBR1500; 4—SBR1516; 5—SIBR

图1 SIBR与胎面胶通用橡胶的
损耗因子(tanδ)-温度曲线对比

2 聚合工艺和性能

2.1 聚合工艺

阴离子溶液聚合方法较易实现分子设计,而且St, Ip和Bd的均聚及Bd-St的共聚研究日趋成熟,因此可较方便地合成不同结构的SIBR,得到线形无规型、星形无规型、线形嵌段型、星形嵌段型4种SIBR产品,同时可较易控制微观结构。通过聚合条件的控制可以得到具有单一玻璃化温度(T_g)或多个 T_g 的SIBR^[6]。目前阴离子溶液聚合方法共有3种:间歇聚合法、连续聚合法和条件渐变法。条件渐变法在聚合过程中温度和单体配比连续变化,涉及因素较多,控制链段的微观结构较为困难,难以实现工业化。连续聚合法可以合成不同分子链段结构、相对分子质量分布宽、加工性能好的产品,比间歇聚合法更易工业化。

乳液聚合方法制备SIBR较困难,较难控制单体含量。但是在St含量基本固定的情况下,改变Bd与Ip单体含量,可以得到不同Bd和Ip含量的SIBR。

在SIBR聚合工艺上,阴离子溶液聚合方法简单易行,效果较好。但是相对于溶聚SBR(SSBR)的二元聚合,SSIBR的三元聚合难度更大。SIBR的相对分子质量和重复单元序列长度是可以变化

的,系统地调节三元共聚物的组成、微观结构、相对分子质量和重复单元序列长度比较困难。

2.2 性能

SIBR目前并无适用标准,且被认为是特殊的SBR,因此其性能检测一般采用SBR相关标准。

目前对于SSIBR的研究较多,但是采用基本配方进行的性能研究不多,绝大多数性能研究直接采用胎面胶配方进行。ESIBR目前的研究尚浅,对于其最优结构尚无明确结论,可见的文献也较少。SSIBR聚合技术较成熟,由于SIBR的开发初衷是用于胎面胶,因此适用于高性能轮胎的SSIBR是最佳产品。

试验^[4]发现,SSIBR的各结构单元含量均会影响其综合性能,尤其是1,2-聚丁二烯(PBd)和3,4-聚异戊二烯(PIp)结构含量对其性能的影响很大。SSIBR聚合体系中各组分含量通常为:St, 0%~40%; Ip, 15%~45%; Bd, 0%~70%。但是,不论是无规型SIBR还是嵌段型SIBR都对聚苯乙烯(PSt)微嵌段含量要求严格:PSt微嵌段含量不得超过0.5%,序列长度不得超过5,以免对橡胶性能产生不利影响。但是满足结构条件的SSIBR并不一定适用于高性能轮胎胎面胶。为使均聚嵌段PBd或PIp能提供良好的低温性能,1,2-PBd和3,4-PIp结构含量不超过15%;为使无规共聚段结构提供优异的抓着性能,1,2-PBd和3,4-PIp结构含量为70%~90%,但如此高的1,2-PBd和3,4-PIp结构含量可能会导致耐低温性能下降。

德国专利^[7]报道,采用偶联法合成的星形SIBR具有良好的耐低温性能、优异的抗湿滑性能和较低的滚动阻力。美国专利^[8]报道,具有2个 T_g (一个为-110~-20℃,另一个为-20~-20℃)的SSIBR适用于高性能轮胎,合成具有多个 T_g 的SIBR具有更重要的意义。

中国石化北京化工研究院燕山分院开发出系列SSIBR,目前常用于高性能轮胎胎面胶的SSIBR和ESIBR与SSBR的性能对比见表1^[9-11]。可以看出,SSIBR2505和SSIBR2535的抗湿滑性能优于ESIBR,耐低温性能较差,难以单独用于高

表 1 SSBR 和 ESIBR 与 SSBR 的性能对比

项 目	SSIBR2505	SSIBR2535	ESIBR	SSBR5025-2
邵尔 A 型硬度/度	72	65	68	57
300%定伸应力/MPa	16.6	9.2	19.6	11.6
拉伸强度/MPa	20.8	18.2	23.9	19.2
拉伸伸长率/%	330	592	374	498
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	47	56	40
压缩生热/℃	18.3	17.4	35.5	26.3
T _g /℃	—	—	-19.7	-0.44
0℃的 tanδ	0.410	0.530	0.336	0.935
60℃的 tanδ	0.280	0.260	0.184	0.227

性能轮胎胎面胶,必须与其他较低 T_g 的胶种并用或加入特殊助剂来改善其耐低温性能;ESIBR 综合性能较好,可以达到 ESBR1502 的水平。

陈宏等^[12]对嵌段型和无规型 SSIBR 进行了性能评定,嵌段型 SSIBR 可能由于两嵌段部分相似,只有 1 个 T_g,性能较无规型 SSIBR 差;2 个试样性能均较 SSIBR2505 较差。就基本性能来看,SSIBR 相对于目前应用较广的 SSBR 或者新开发 ESIBR 并无优势。

3 在胎面胶中的应用

SSIBR 与 SSBR 胎面胶性能对比见表 2^[13,14]。可以看出,SSIBR2505 胎面胶的抗湿滑性能略好,滚动阻力略大。目前,SSIBR 必须与 SBR 或 SBR 和 BR 并用用于高性能轮胎胎面胶,ESIBR 目前尚未在胎面胶中实际应用。但 ESIBR 耐低温性能较好,无需与其它胶种并用即可用于高性能轮胎胎面胶,且通过加入白炭黑等配

合剂,可以使其抗湿滑性能提高和滚动阻力降低。

邹华等^[16]对嵌段型 SSIBR 应用于胎面胶进行了研究。结果表明,嵌段型 SSIBR 的第 1 个 T_g 接近于 -50℃,第 2 个 T_g 接近于 0℃,具有极好的耐低温性能,但试验配方炭黑用量过小,0℃的 tanδ 不高于 0.35,难以满足高性能轮胎的抗湿滑性能要求。不过,通过改变补强填料体系,嵌段型 SSIBR 的性能应该有较大改善,该课题值得继续探讨。

4 结语

目前开发的 SSIBR 必须与 SBR 或 SBR 和 BR 并用用于高性能轮胎胎面胶,ESIBR 用于高性能轮胎胎面胶的潜力较大。今后应加快具有多个 T_g 的 SSIBR 和可单用于胎面胶的 ESIBR 的研发,优化 SSIBR 的微观结构,研究具有实际应用价值的 SSIBR 胎面胶配方,推动 SSIBR 的生产工艺技术改进和在高性能轮胎胎面胶中的应用。

表 2 SSIBR 与 SSBR 胎面胶性能对比

项 目	SSIBR2505	SSIBR2535	SSBR5025-2
邵尔 A 型硬度/度	69	70	64
300%定伸应力/MPa	10.1	8.59	10.0
拉伸强度/MPa	18.3	17.5	15.4
拉伸伸长率/%	526	611	431
压缩生热/℃	45.8	43.3	29.0
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49	43	47
T _g /℃	—	—	-10.8
0℃的 tanδ	0.490	0.465	0.483
60℃的 tanδ	0.225	0.260	0.192

参考文献:

- [1] 李扬,张春庆. 乳聚苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚物及其制备方法[P]. 中国:CN 101463110A, 2009-06-24.
- [2] 胡育林,王永峰,梁滔,等. 乳聚三元共聚橡胶的制备及单体配比对聚合物结构和性能的影响. 弹性体[J], 2012, 22(2): 58-61.
- [3] 肖霞. 集成橡胶 SSIBR 的合成[J]. 石化技术, 2009, 16(2): 53-57.
- [4] 王启飞. SSIBR 结构与性能模拟和中试的研究[D]. 大连:大连理工大学, 2006.
- [5] 赵光贤. 新一代合成橡胶——集成橡胶[J]. 世界橡胶工业, 2009, 36(8): 1-4.

- [6] 韩秀山,郭立群. 新型胎面胶——集成橡胶[J]. 上海化工, 2001,16:19-21.
- [7] Hellerman W, Herrmann C, Nordsiek K H, et al. Unsaturated asymmetrically coupled block rubbers prepared in a two-pot process for use in tires[P]. GER:DE 3833760.
- [8] Halasa, Adel F, Gross, et al. Rubber composition[P]. USA: USP 4843120, 1989-06-27.
- [9] 于少翼,张萍. 国产集成橡胶 SIBR 基本性能的研究. 弹性体, 2012,22(1):62-66.
- [10] 丁琳. 溶聚丁苯橡胶基本性能与结构研究[D]. 青岛:青岛科技大学, 2010.
- [11] 张新军. 乳聚集成橡胶性能研究[A]. 第 17 届中国轮胎技术研讨会暨创新成果展示会论文集[C]. 2012:67-70.
- [12] 陈宏,李花婷,李炜东,等. 集成橡胶 SIBR 基本性能研究[J]. 橡胶科技市场, 2005,(3):15-17.
- [13] 蔡尚脉,李花婷,于国柱,等. 集成橡胶在高性能轿车子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 中国橡胶, 2011,27(18):31-34.
- [14] 张新军,陈名行. 国产高乙烯基溶聚丁苯橡胶在胎面胶中的应用[A]. 第 17 届中国轮胎技术研讨会暨创新成果展示会集[C]. 2012.
- [15] 邹华,赵素合,张兴英,等. SIBR 与 NR/SSBR 共混物结构与性能的比较[J]. 合成橡胶工业, 2001,24(6):331-333.

行业动态

我国轮胎企业在海外设厂

2012年以来,国内轮胎企业纷纷走出国门,在海外设厂。据中国橡胶工业协会统计,截至8月底,我国已有5家轮胎企业在国外建设生产基地。

赛轮股份有限公司在越南投资设立的赛轮(越南)有限公司位于越南胡志明市西北方向约50 km 的西宁省福东工业园区,投资总额9500万美元,主要从事轮胎的生产和销售以及模具、设备、橡胶材料等的研发,年销售规模将达2.6亿美元。该项目于2012年2月初获批,目前正在建设当中,有望年底投产,这意味着赛轮股份将成为我国第1个在海外生产轮胎的企业。

杭州中策橡胶有限公司计划投资10亿元在泰国设厂,目前项目各项工作正在紧锣密鼓地进行。该厂建成后将形成年产60万条全钢载重子午线轮胎、100万条摩托车轮胎、300万条半钢载重子午线轮胎的规模,同时还将生产炭黑和橡胶。

三角集团有限公司2012年8月宣布拟投资2.5亿欧元在俄罗斯巴什科尔托斯坦共和国境内设厂,该厂计划年产能为400万条轿车轮胎和卡车轮胎。目前,公司正进行选址考察。

山东玲珑轮胎股份有限公司计划在泰国投资,建设年产200万条高性能半钢子午线轮胎项目。

山东奥戈瑞轮胎公司2012年7月宣布与印度尼西亚一家公司共同投资印度尼西亚全钢子午线轮胎和半钢子午线轮胎项目。项目总投资2亿美元,设计年产能600万条高性能半钢子午线轮胎及120万条全钢子午线轮胎。

中国橡胶工业协会轮胎分会统计数据显示,赛轮股份、杭州中策、三角集团、玲珑轮胎在2011年度轮胎销售收入、利润总额和综合产量上均位列全国前十。同时,最近公布的全球轮胎75强榜单中,这4家企业均榜上有名,杭州中策居第12位,三角集团居第15位,玲珑轮胎居第19位,赛轮股份居第40位。

促使国内轮胎企业在海外设厂的3个主要原因如下。(1)利用当地的原材料资源。目前我国轮胎企业在海外的工厂主要建在东南亚,东南亚拥有全球70%的天然橡胶资源,橡胶供应充足而且运输成本低,价格相对稳定,对我国轮胎企业形成了巨大的吸引力。(2)规避国际贸易壁垒,保持企业尤其是出口贸易的健康发展。杭州中策认为,泰国基地的设立是应对国外反倾销的一种手段,目的是实施“国外生产,国外销售”的新型市场战略。(3)分享当地低劳动力成本。近2年,我国劳动力成本翻了1倍多,把生产项目转向东南亚等相对低劳动成本的国家,可以降低因劳动力成本上升带来的风险。

邓海燕